

DERWENT-ACC-NO: 2000-479010

DERWENT-WEEK: 200042

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Unit covering diamond like carbon film used  
for metallic molds and tools has base material and  
intermediate layer containing specific metals such as silicides of  
titanium or zirconium

PATENT-ASSIGNEE: TDK CORP[DENK]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0375444 (December 15, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 2000178736 A	June 27, 2000	N/A
009 C23C 016/27		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP2000178736A	N/A	<u>1998JP-0375444</u>
December 15, 1998		

INT-CL (IPC): B22C003/00, C23C014/06 , C23C016/27

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000178736A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - An unit covering the diamond like carbon film has a base material, an intermediate layer between the base material and diamond like carbon film. The intermediate layer contains silicides of group VA e.g. vanadium, niobium and tantalum, silicides of group VIA e.g. chromium, molybdenum, tungsten, silicides of titanium and/or silicides of zirconium.

USE - Used for metallic molds and tools.

ADVANTAGE - Adhesion of base material and diamond like carbon film is raised.  
The life span of the unit covering the film is increased with increased productivity.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: UNIT COVER DIAMOND CARBON FILM METALLIC TOOL BASE MATERIAL  
INTERMEDIATE LAYER CONTAIN SPECIFIC METAL TITANIUM ZIRCONIUM

DERWENT-CLASS: L02 M13 P53

CPI-CODES: L02-J01E; M13-H;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-144425

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-357115

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-178736

(P2000-178736A)

(43) 公開日 平成12年6月27日 (2000. 6. 27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 16/27		C 2 3 C 16/26	A 4 E 0 9 2
B 2 2 C 3/00		B 2 2 C 3/00	E 4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	E 4 K 0 3 0
			P
			F
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-375444

(22) 出願日 平成10年12月15日 (1998. 12. 15)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 津吉 淳弘

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 中山 正俊

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド状炭素膜を被覆した部材

(57) 【要約】

【課題】 金型、工具等のダイヤモンド状炭素膜を被覆した部材において、母材とダイヤモンド状炭素膜との密着性を向上させてその寿命を向上させ、さらには、生産性も向上させる。

【解決手段】 母材とダイヤモンド状炭素膜との間に、周期表第5A族(5族)金属(V, Nb, Ta)の珪化物、周期表第6A族(6族)金属(Cr, Mo, W)の珪化物、Tiの珪化物およびZrの珪化物のいずれか一種以上を含有する中間層を有するダイヤモンド状炭素膜を被覆した部材とする。または、母材とダイヤモンド状炭素膜との間に、周期表第5A族(5族)金属(V, Nb, Ta)の珪炭化物、周期表第6A族(6族)金属(Cr, Mo, W)の珪炭化物、Tiの珪炭化物およびZrの珪炭化物のいずれか一種以上を含有する中間層を有するダイヤモンド状炭素膜を被覆した部材とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 母材上にダイヤモンド状炭素膜を被覆した部材であって、

母材とダイヤモンド状炭素膜との間に中間層を有し、中間層が、周期表第5A族(5族)金属(V, Nb, Ta)の珪化物、これらの珪炭化物、周期表第6A族(6族)金属(Cr, Mo, W)の珪化物、これらの珪炭化物、Tiの珪化物、Tiの珪炭化物、Zrの珪化物およびZrの珪炭化物のいずれか一種以上を含有するダイヤモンド状炭素膜を被覆した部材。

【請求項2】 前記中間層の組成を $MSi_aC_b$ (ただし、MはV, Nb, Ta, Cr, Mo, W, TiおよびZrのいずれか一種以上である)と表したとき

$0.3 \leq a \leq 10$ 、

$0 \leq b \leq 5$ 、

$0.3 \leq a+b \leq 10$

である請求項1のダイヤモンド状炭素膜を被覆した部材。

【請求項3】 前記中間層が、前記母材側にV, Nb, Ta, Cr, Mo, W, TiおよびZrのいずれか一種以上が多く、前記ダイヤモンド状炭素膜側にSiおよび/またはCが多い傾斜構造を有する請求項1または2のダイヤモンド状炭素膜を被覆した部材。

【請求項4】 前記母材がステンレス鋼、SKS、SKD、超硬合金、ステライト、SNCMまたはDC53である請求項1～3のいずれかのダイヤモンド状炭素膜を被覆した部材。

【請求項5】 前記ダイヤモンド状炭素膜の基本組成を $CH_xSi_yO_zN_vF_w$ と表したとき、

モル比を表すx, y, z, v, wがそれぞれ、

$0.05 \leq x \leq 0.7$ 、

$0 \leq y \leq 3.0$ 、

$0 \leq z \leq 1.0$ 、

$0 \leq v \leq 1.0$ 、

$0 \leq w \leq 0.2$

である請求項1～4のいずれかのダイヤモンド状炭素膜を被覆した部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種金型、ツール等、耐摩耗性および耐衝撃性を必要とする各種部材に用いられるダイヤモンド状炭素膜を被覆した部材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】気相法により製造されるダイヤモンド状炭素膜(DLC膜)は、硬度が高く、摩擦係数が低いため、耐摩耗性、耐久性に優れている。また、任意形状の物品に被着することができる。そのため、耐摩耗性を必要とする金型、工具等に用いられ、その寿命向上に効果が得られている場合がある。

【0003】しかしながら、DLC膜を被覆すると表面の摩耗は防止されるが、DLC膜は金属、例えば、工具鋼、ステンレス鋼等の鉄鋼、超硬合金、あるいは、アルミニウム合金等に対する密着力が弱く、外力の作用で母材から剥離し易いという問題がある。そのため、使用できる母材材質や用途がかなり制限されていた。上記の鉄系材料等は金型、工具等に用いられ、用途が広く、これらの母材の表面に形成されるDLC膜の母材への密着性を向上させることが耐久性、寿命向上のために重要である。

【0004】そこで、各種中間層を母材とDLC膜との間に介在させることにより、密着性を改善する試みがいくつかなされている。

【0005】例えば、特開昭61-104078号公報には、周期表第4A～6A族(4～6族)金属の炭化物、炭窒化物、炭酸化物、炭窒酸化物、炭硼酸化物あるいはSiの炭化物、炭窒化物(いずれも非化学量論的化合物)、または、これらの相互固溶体で形成した単層または多重層の中間層、および、中間層を2層構成とし、DLC膜側を上記と同じ構成の層とし、母材側を周期表4A～6A族金属の炭化物、窒化物、酸化物、硼化物、または、これらの相互固溶体で形成された単層または多重層とした構成の層とすることが開示されている。また、特開昭62-116767号(特公平6-60404号)公報には、母材側のクロムまたはチタンを主体とする下層と、DLC膜側のシリコンまたはゲルマニウムを主体とする上層とからなる中間層が開示されている。特開平5-311444号公報には、母材側の周期表第4A～6A族金属の炭化物、窒化物あるいは窒炭化物からなる硬質化合物膜の層と、DLC膜側のシリコン膜またはゲルマニウム膜の層とを積層した中間層が開示されている。また、特開平5-124875号公報には、珪素と炭素の非晶質混合物からなる中間層が開示されている。さらには、特開平2-120245号公報には、Ti, Cr, Hf, BまたはSiの炭化物からなる中間層が開示されている。

【0006】しかし、それらに関しても未だ母材とDLC膜との密着力は充分とは言えず、例えば金型において、成型時に異物が混入したりしてDLC膜および中間層を被覆した金型に衝撃的な力が加わった場合、DLC膜および中間層が金型母材から剥離してしまい、思うように寿命向上が果たせないという問題がある。

【0007】また、特開昭62-116767号(特公平6-60404号)公報、特開平5-311444号公報では、比較的高い母材とDLC膜との密着力が得られているが、中間層を2層形成するために歩留まりが悪く、スループットが長くなり、生産性に劣るという問題もある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、金

型、工具等のダイヤモンド状炭素膜を被覆した部材において、母材とダイヤモンド状炭素膜との密着性を向上させてその寿命を向上させ、さらには、生産性も向上させることにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記の本発明によって達成される。

【0010】(1) 母材上にダイヤモンド状炭素膜を被覆した部材であって、母材とダイヤモンド状炭素膜との間に中間層を有し、中間層が、周期表第5A族(5族)金属(V, Nb, Ta)の珪化物、これらの珪炭化物、周期表第6A族(6族)金属(Cr, Mo, W)の珪化物、これらの珪炭化物、Tiの珪化物、Tiの珪炭化物、Zrの珪化物およびZrの珪炭化物のいずれか一種以上を含有するダイヤモンド状炭素膜を被覆した部材。

(2) 前記中間層の組成を $MSi_aC_b$ (ただし、MはV, Nb, Ta, Cr, Mo, W, TiおよびZrのいずれか一種以上である)と表したとき

$0.3 \leq a \leq 10$ 、

$0 \leq b \leq 5$ 、

$0.3 \leq a+b \leq 10$

である上記(1)のダイヤモンド状炭素膜を被覆した部材。

(3) 前記中間層が、前記母材側にV, Nb, Ta, Cr, Mo, W, TiおよびZrのいずれか一種以上が多く、前記ダイヤモンド状炭素膜側にSiおよび/またはCが多い傾斜構造を有する上記(1)または(2)のダイヤモンド状炭素膜を被覆した部材。

(4) 前記母材がステンレス鋼、SKS、SKD、超合金、ステライト、SNCMまたはDC53である上記(1)～(3)のいずれかのダイヤモンド状炭素膜を被覆した部材。

(5) 前記ダイヤモンド状炭素膜の基本組成を $CH_xSi_yO_zN_vF_w$ と表したとき、モル比を表すx, y, z, v, wがそれぞれ、

$0.05 \leq x \leq 0.7$ 、

$0 \leq y \leq 3.0$ 、

$0 \leq z \leq 1.0$ 、

$0 \leq v \leq 1.0$ 、

$0 \leq w \leq 0.2$

である上記(1)～(4)のいずれかのダイヤモンド状炭素膜を被覆した部材。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】本発明のダイヤモンド状炭素膜(DLC膜)を被覆した部材は、母材とDLC膜との間に中間層が設けられており、この中間層は、周期表第5A族(5族)金属(V, Nb, Ta)の珪化物、これらの珪炭化物、周期表第6A族(6族)金属(Cr, Mo, W)の

珪化物、これらの珪炭化物、Tiの珪化物、Tiの珪炭化物、Zrの珪化物およびZrの珪炭化物のいずれか一種以上を含有するものである。

【0013】このような中間層を設けることによって、鋼材等を材質とする母材とDLC膜との密着性が格段と向上し、例えば金型や工具に本発明を適用した場合においてその寿命が著しく長くなる。これは、母材と上記中間層との間、上記中間層とDLC膜との間におけるそれぞれの強固な密着性によって得られると考えられる。周期表第5A族(5族)金属(V, Nb, Ta)、周期表第6A族(6族)金属(Cr, Mo, W)、TiまたはZrのみを中間層とした場合には特に中間層とDLC膜との密着性が低く、珪素のみを中間層とした場合には特に中間層と母材との密着性が低く、本発明の効果は得られない。両者を併用することで著しい密着性の向上、長寿命化が可能である。また、特開昭62-116767号(特公平6-60404号)公報、特開平5-311444号公報に記載されているように、中間層を2層とし、母材側に周期表第4A～6A族金属を主体とする下層を、DLC膜側に珪素を主体とする上層を設けると、比較的よい密着性が得られるが、両者を1層に含有させることによって、中間層の上層と下層との界面がなくなるのでそれ以上の強固な密着性が得られる。

【0014】しかも、本発明では、特開昭62-116767号(特公平6-60404号)公報、特開平5-311444号公報のように、中間層を2層形成することではなく、1層形成すればよいので、製造工程が少なく、歩留まり、スループットに優れ、生産性が高いという利点がある。

【0015】まず、母材上に設けられる本発明の中間層について説明する。

【0016】中間層は、周期表第5A族(5族)金属(V, Nb, Ta)の珪化物、これらの珪炭化物、周期表第6A族(6族)金属(Cr, Mo, W)の珪化物、これらの珪炭化物、Tiの珪化物、Tiの珪炭化物、Zrの珪化物およびZrの珪炭化物のいずれか一種以上を含有する。中間層の組成を $MSi_aC_b$ (ただし、MはV, Nb, Ta, Cr, Mo, W, TiおよびZrのいずれか一種以上である)と表したとき、

$0.3 \leq a \leq 10$ 、好ましくは $1 \leq a \leq 6$ 、

$0 \leq b \leq 5$ 、好ましくは $0 \leq b \leq 3$ 、

$0.3 \leq a+b \leq 10$ 、好ましくは $1 \leq a+b \leq 6$

である。aがこれより大きくて珪素が多くなると、母材との密着力が悪くなる。aがこれより小さくて珪素が少なくなると、DLC膜との密着力が悪くなる。bがこれより大きくて炭素が多くなると、母材との密着力が悪くなる。bがこれより小さくて炭素が少なくなると、DLC膜との密着力が悪くなる。また、a+bがこれより大きくても母材との密着力が悪くなり、a+bがこれより小さくてもDLC膜との密着力が悪くなる。

【0017】用いる金属Mは、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、TiおよびZrのいずれか一種以上であり、二種以上を併用してもよい。特に、Ti、Ta、V、Cr、Moを用いることが好ましく、中でもTi、Taを用いることが好ましい。

【0018】また、母材界面付近においては母材材料が拡散していてもよく、DLC膜の界面付近においてはDLC膜の構成成分が拡散していてもよい。

【0019】中間層は、その他に、水素を25原子%以下、好ましくは20原子%以下含んでいてもよい。水素の含有量がこれを超えると、母材との密着性が悪くなってくる。

【0020】また、本発明の中間層は、全体の平均値としてこのような組成であれば、膜厚方向に濃度勾配をもっていることもよく、母材側にV、Nb、Ta、Cr、Mo、W、TiおよびZrのいずれか一種以上が多く、DLC膜側にSiおよび/またはCが多い傾斜構造を有することが好ましい。母材側にV、Nb、Ta、Cr、Mo、W、TiおよびZrのいずれか一種以上が多いと中間層の母材に対する密着性がさらに向上し、DLC膜側にSiおよび/またはCが多いと中間層のDLC膜に対する密着性がさらに向上する。そのため、中間層を上記のような傾斜構造とすれば、寿命がより長くなる。特に、母材に接する界面から10nmまで、あるいは、膜厚の1/2までの狭い方の組成の平均値が、MSi<sub>a</sub>C<sub>b</sub>と表したとき、

$$0 \leq a + b \leq 5$$

であることが好ましい。また、DLC膜に接する界面から10nmまで、あるいは、膜厚の1/2までの狭い方の組成の平均値が、MSi<sub>a</sub>C<sub>b</sub>と表したとき、

$$1 \leq a + b$$

であることが好ましい。ただし、MはV、Nb、Ta、Cr、Mo、W、TiおよびZrのいずれか一種以上を表す。

【0021】このような中間層は、通常、アモルファス状態である。

【0022】中間層は、20Å(2nm)～5μmの厚さであることが好ましく、さらには50Å(5nm)～1μmの厚さであることが好ましい。このような厚さとする事で密着性が向上する。これに対し、中間層が薄すぎると密着性向上の効果が十分ではなくなり、厚すぎると耐衝撃性が悪くなってくる。

【0023】本発明の中間層は、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法等のPVD法や熱CVD法、プラズマCVD法、光CVD法等のCVD法によって形成することができる。また、湿式メッキ法、溶射、クラッド接合等により形成してもよい。具体的には公知の方法による。

【0024】なかでも、本発明の中間層はスパッタ法により形成することが好ましい。この場合、目的とする組

成に応じたターゲットを用い、高周波電力、交流電力、直流電力のいずれかを付加し、ターゲットをスパッタし、これを母材(基板)上にスパッタ堆積させることにより中間層を形成する。

【0025】ターゲットは、通常、中間層と同じ組成のものを用いればよいが、Ta等の金属とSiとをターゲットとする多元スパッタとしてもよいし、反応性スパッタでCやSiを導入する場合はその成分を含まないターゲットを用いることができる。

【0026】スパッタガスには、通常、スパッタ装置に使用される不活性ガスが使用できる。中でも、Ar、Kr、Xeのいずれか、あるいは、これらの少なくとも1種以上のガスを含む混合ガスを用いることが好ましい。

【0027】また、反応性スパッタを行ってもよく、反応性ガスとしては、炭素を導入する場合には、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、CO等を用い、珪素を導入する場合には、シランガス等を用いる。また、水素を導入する場合には、H<sub>2</sub>等を用いる。これらの反応性ガスは単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

【0028】スパッタ時の動作圧力は、0.002～0.5Torrの範囲が好ましい。また、成膜中にスパッタガスの圧力を、前記範囲内で変化させることにより、濃度勾配を有する中間層を容易に得ることができる。

【0029】スパッタ法としては、RF電源を用いた高周波スパッタ法を用いても、DCスパッタ法を用いてもよい。スパッタ装置の電力としては、DCスパッタで0.5～30W/cm<sup>2</sup>程度、高周波スパッタで周波数1～50MHz、低周波では50kHz～1MHz、0.5～30W/cm<sup>2</sup>程度が好ましい。

【0030】成膜速度は1～300nm/minの範囲が好ましい。

【0031】また、基板温度は10～150℃であることが好ましい。

【0032】また、本発明の中間層は蒸着法により形成してもよい。蒸着法としては、抵抗加熱方式であっても電子ビーム加熱方式であってもよい。蒸着源には、Ta等の金属とSiとを用いる2元蒸着であっても、中間層と同じ組成のものを用いる1元蒸着であってもよい。1元蒸着でも、膜組成は蒸着源の組成とほぼ同じものが経時的に安定して得られる。

【0033】真空蒸着の条件は特に限定されないが、真空度は10<sup>-5</sup>Torr以下、特に10<sup>-6</sup>Torr以下が好ましい。成膜速度は、通常、1～300nm/min程度が好ましい。

【0034】また、中間層は、プラズマCVD法、イオン化蒸着法によっても形成でき、その場合、後述するDLC膜を参考にして成膜すればよい。

【0035】中間層は、生産性の点などから、通常、1層のみを設けるが、場合によっては、多層構成としてもかまわない。多層構成とする場合は合計で上記範囲の厚

さとなるようにすればよい。

【0036】次に、上述のような中間層上に設けられるダイヤモンド状炭素膜について述べる。

【0037】ダイヤモンド状炭素(DLC: Diamond Like Carbon)膜は、ダイヤモンド様炭素膜、i-カーボン膜等と称されることもある。ダイヤモンド状炭素膜については、例えば、特開昭62-145646号公報、同62-145647号公報、New Diamond Forum, 第4巻第4号(昭和63年10月25日発行)等に記載されている。

【0038】DLC膜は、上記文献(New Diamond Forum)に記載されているように、ラマン分光分析において、 $1550\text{cm}^{-1}$ にブロードな( $1520\sim 1560\text{cm}^{-1}$ )ラマン吸収のピークを有し、 $1333\text{cm}^{-1}$ に鋭いピークを有するダイヤモンドや、 $1581\text{cm}^{-1}$ に鋭いピークを有するグラファイトとは、明らかに異なった構造を有する物質である。

【0039】DLC膜は、炭素と水素とを主成分とするアモルファス状態の薄膜であって、炭素同士の $sp^3$ 結合がランダムに存在することによって形成されている。DLC膜の原子比C:Hは、通常、95~60:5~40程度である。

【0040】本発明において、DLC膜の厚さは、通常、1~10000nm、好ましくは10~3000nmである。

【0041】DLC膜は、炭素および水素に加え、Si, N, O, Fの1種または2種以上を含有していてもよい。この場合、DLC膜は、基本組成を $\text{CH}_x\text{Si}_y\text{O}_z\text{N}_v\text{F}_w$ と表したとき、モル比を表すx, y, z, v, wがそれぞれ、

$0.05 \leq x \leq 0.7$ 、

$0 \leq y \leq 3.0$ 、

$0 \leq z \leq 1.0$ 、

$0 \leq v \leq 1.0$ 、

$0 \leq w \leq 0.2$

であることが好ましい。

【0042】DLC膜のラマン分光分析における吸収ピークは、上記のように $1550\text{cm}^{-1}$ にブロード( $1520\sim 1560\text{cm}^{-1}$ )な吸収を有するが、炭素および水素以外の上記元素を含有することにより、これから $\pm 100\text{cm}^{-1}$ 程度変動する場合もある。

【0043】DLC膜は、プラズマCVD法、イオン化蒸着法、スパッタ法などで形成することができる。

【0044】DLC膜をプラズマCVD法により形成する場合、例えば特開平4-41672号公報等に記載されている方法により成膜することができる。プラズマCVD法におけるプラズマは、直流、交流のいずれであってもよいが、交流を用いることが好ましい。交流としては数ヘルツからマイクロ波まで使用可能である。また、ダイヤモンド薄膜技術(総合技術センター発行)などに

記載されているECRプラズマも使用可能である。また、バイアス電圧を印加してもよい。

【0045】DLC膜をプラズマCVD法により形成する場合、原料ガスには、下記化合物を使用することが好ましい。

【0046】CおよびHを含有する化合物として、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、エチレン、プロピレン等の炭化水素が挙げられる。

【0047】C, HおよびSiを含む化合物としては、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、テトラメチルシラン、ジエチルシラン、テトラエチルシラン、テトラブチルシラン、ジメチルジエチルシラン、テトラフェニルシラン、メチルトリフェニルシラン、ジメチルジフェニルシラン、トリメチルフェニルシラン、トリメチルシリルトリメチルシラン、トリメチルシリルメチルトリメチルシラン等がある。これらは併用してもよく、シラン系化合物と炭化水素を用いてもよい。

【0048】C+H+Oを含む化合物としては、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{HCHO}$ 、 $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 等がある。

【0049】C+H+Nを含む化合物としては、シアン化アンモニウム、シアン化水素、モノメチルアミン、ジメチルアミン、アリルアミン、アニリン、ジエチルアミン、アセトニトリル、アゾイソブタン、ジアリルアミン、エチルアジド、MMH、DMH、トリアリルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリフェニルアミン等がある。

【0050】この他、 $\text{Si}+\text{C}+\text{H}$ 、 $\text{Si}+\text{C}+\text{H}+\text{O}$ あるいは $\text{Si}+\text{C}+\text{H}+\text{N}$ を含む化合物等と、O源あるいはON源、N源、H源等とを組み合わせてもよい。

【0051】O源として、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 等、C+O源として、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 等、 $\text{Si}+\text{H}$ 源として、 $\text{SiH}_4$ 等、H源として、 $\text{H}_2$ 等、H+O源として、 $\text{H}_2\text{O}$ 等、N源として、 $\text{N}_2\text{N}+\text{H}$ 源として、 $\text{NH}_3$ 等、N+O源として、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ など $\text{NO}_x$ で表示できるNとOの化合物等、N+C源として、 $(\text{CN})_2$ 等、N+H+F源として、 $\text{NH}_4\text{F}$ 等、O+F源として、 $\text{OF}_2$ 、 $\text{O}_2\text{F}_2$ 、 $\text{O}_3\text{F}_2$ 等を用いてもよい。

【0052】上記原料ガスの流量は原料ガスの種類に応じて適宜決定すればよい。動作圧力は、通常、 $0.01\sim 0.5\text{Torr}$ 、投入電力は、通常、 $10\text{W}\sim 5\text{kW}$ 程度が好ましい。

【0053】DLC膜は、イオン化蒸着法により形成してもよい。イオン化蒸着法は、例えば特開昭58-174507号公報、特開昭59-174508号公報等に記載されている。ただし、これらに開示された方法、装置に限られるものではなく、原料用イオン化ガスの加速が可能であれば他の方式のイオン蒸着技術を用いてもよい。この場合の装置の好ましい例としては、例えば、実開昭59-174507号公報に記載されたイオン直進

型またはイオン偏向型のものを用いることができる。

【0054】イオン化蒸着法においては、真空容器内には交流電源によって加熱されて熱電子を発生するフィラメントが設けられ、このフィラメントを取り囲んで対電極が配置され、フィラメントとの間に電圧Vdを与える。また、フィラメント、対電極を取り囲んでイオン化ガス閉じこめ用の磁界を発生する電磁コイルが配置されている。原料ガスはフィラメントからの熱電子と衝突して、プラスの熱分解イオンと電子を生じ、このプラスイオンはグリッドに印加された負電位Vaにより加速される。この、Vd、Vaおよびコイルの磁界を調整することにより、組成や膜質を変えることができる。また、バイアス電圧を印加してもよい。

【0055】DLC膜をイオン化蒸着法により形成する場合、原料ガスには、プラズマCVD法と同様のものを用いればよい。上記原料ガスの流量はその種類に応じて適宜決定すればよい。動作圧力は、通常、0.01～0.5Torr程度が好ましい。

【0056】DLC膜は、スパッタ法により形成することもできる。この場合、Ar、Kr等のスパッタ用のスパッタガスに加えて、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>等のガスを反応性ガスとして導入すると共に、C、Si、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC等をターゲットとしたり、C、Si、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiCの混成組成をターゲットとしたり、場合によっては、C、Si、N、Oを含む2以上のターゲットを用いてもよい。また、ポリマーをターゲットとして用いることも可能である。このようなターゲットを用いて高周波電力、交流電力、直流電力のいずれかを印加し、ターゲットをスパッタし、これを基板上にスパッタ堆積させることによりDLC膜を形成する。高周波スパッタ電力は、通常、50W～2kW程度である。動作圧力は、通常、10<sup>-5</sup>～10<sup>-3</sup>Torrが好ましい。

【0057】本発明において、中間層を介してDLC膜が被覆される母材としては、例えば金型や工具類等の力が加わる部材、すなわち耐衝撃性および耐摩耗性が要求される部材にDLC膜が用いられることから、このような部材の構成材料となりうるものであれば特に制限はない。こうした構成材料としては、種々の金属系の材料があり、鉄鋼や非鉄金属をはじめ、その他サーメット等が挙げられる。鉄鋼としては、ステンレス鋼（JIS:SUS30

3、304、316、420J、440CおよびELMAX、STAVAX等）、工具鋼（JIS:SK2、SKH、SKS2、3、4、11、SKD11、61およびDC53等）、合金鋼（JIS:SCM、SNCM、SNC、SCr等）、ダイス鋼などがある。また、非鉄金属としては、アルミニウム合金、銅合金（りん青銅、洋白等）、チタン合金、マグネシウム合金、超硬合金（JIS:S種、G種、D種およびM45、46、63S等）、ステライトなどがある。これらの中でも、各種のステンレス鋼、SKS、SKD、超硬合金、ステライト、SNCMおよびDC53を用いることが好ましい。

【0058】このような母材は、目的・用途等に応じて、種々の形状にして用いられる。

【0059】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0060】＜実施例1＞母材には工具鋼SKS2（JIS）を用いた。

【0061】まず、母材上に、TiSi<sub>2</sub>をターゲットとして、高周波（RF）スパッタ法により、中間層を成膜速度10nm/minで、300nmの厚さに成膜した。このときのスパッタガスはAr10sccmで、動作圧力は0.07Torrとした。また、投入電力は周波数13.56MHzで500Wとした。成膜した中間層の組成は、ターゲットと同じであった。また、中間層は、X線測定からアモルファス状態であることがわかった。

【0062】そして、この中間層上に、プラズマCVD法によりDLC膜を成膜した。すなわち、Si、C、H、Oを含有する化合物の原料ガスとしてSi（OCH<sub>3</sub>）<sub>4</sub>を流量5SCCM、CH<sub>4</sub>を流量6SCCMにて導入した。動作圧0.05Torrでプラズマ発生用の交流として、RF500Wを加え、セルフバイアスー400Vにて、膜厚1μmとなるように成膜し、DLC膜を設層した。DLC膜の組成はCH<sub>0.17</sub>Si<sub>0.10</sub>O<sub>0.17</sub>であった。

【0063】このようにして得られたDLC膜を被覆した部材のサンプルについて、スクラッチ強度の評価を行った。スクラッチ強度は、スクラッチ試験機（RHE SCA社製CSR-02）において15μmのダイヤモンド圧子を用いて試験を行ない、層剥離が生じたときの強度を求めた。その結果を表1に示す。

【0064】

【表1】



1 1

1 2

	母材	中間層	スクラッチ強度 (mN)
実施例1	SKS2	TiSi <sub>2</sub>	210
実施例2	SKS2	ZrSi <sub>1.8</sub>	150
実施例3	SKS2	VSi <sub>1.8</sub>	180
実施例4	SKS2	NbSi <sub>2</sub>	165
実施例5	SKS2	TaSi <sub>2</sub>	210
実施例6	SKS2	CrSi <sub>1.2</sub>	180
実施例7	SKS2	MoSi <sub>1.5</sub>	180
実施例8	SKS2	WSi <sub>1.2</sub>	150
実施例9	SKS2	TiSi <sub>1.8</sub> C <sub>0.2</sub>	210
実施例10	SKS2	ZrSi <sub>1.8</sub> C <sub>0.1</sub>	150
実施例11	SKS2	VSi <sub>1.8</sub> C <sub>0.2</sub>	180
実施例12	SKS2	NbSi <sub>1.8</sub> C <sub>1.0</sub>	165
実施例13	SKS2	TaSi <sub>1.8</sub> C <sub>1.0</sub>	210
実施例14	SKS2	CrSi <sub>1.8</sub> C <sub>1.0</sub>	180
実施例15	SKS2	MoSi <sub>1.8</sub> C <sub>1.8</sub>	180
実施例16	SKS2	WSi <sub>1.8</sub> C <sub>1.8</sub>	144
実施例17	SKS2	Ti <sub>0.5</sub> Ta <sub>0.5</sub> Si <sub>0.9</sub> C <sub>0.9</sub>	195

【0065】＜実施例2～17＞ターゲットを変えて中間層の組成を表1に示されるように変えた他は、実施例1と同様にしてDLC膜を被覆した部材のサンプルを得、実施例1と同様にしてスクラッチ強度の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0066】なお、中間層はいずれも、X線測定からアモルファス状態であることがわかった。

【0067】＜比較例1＞中間層を設けなかった他は、実施例1と同様にしてDLC膜を被覆した部材のサンプルを得、実施例1と同様にしてスクラッチ強度の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0068】＜比較例2～8＞ターゲットを変えて中間層の組成を表2に示されるように変えた他は、実施例1と同様にしてDLC膜を被覆した部材のサンプルを得、実施例1と同様にしてスクラッチ強度の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0069】

\*【表2】

	母材	中間層	スクラッチ強度 (mN)
比較例1	SKS2	なし	<5
比較例2	SKS2	Si	30
比較例3	SKS2	SiC	75
比較例4	SKS2	Ti	<5
比較例5	SKS2	TiN	45
比較例6	SKS2	TiCN	45
比較例7	SKS2	Ta	<5
比較例8	SKS2	TaC	36

【0070】＜比較例9～13＞中間層を2層構成とし、母材の上に表3に示されるような組成の中間層1を

\*50 スパッタ法で150nmの厚さに成膜し、その上に、Si

の中間層2をスパッタ法で150nmの厚さに成膜した他は、実施例1と同様にしてDLC膜を被覆した部材のサンプルを得、実施例1と同様にしてスクラッチ強度の評価を行なった。その結果を表3に示す。

【0071】

【表3】

	母材	中間層1	中間層2	スクラッチ強度 (mN)
比較例9	SKS2	Cr	Si	96
比較例10	SKS2	Ti	Si	105
比較例11	SKS2	Ta	Si	111
比較例12	SKS2	TiN	Si	60
比較例13	SKS2	TaC	Si	66

【0072】表1～3より、本発明の中間層を用いることによってスクラッチ強度が大きくなっており、母材と中間層の密着性向上、中間層とDLC膜の密着性向上の効果が明らかである。特に、Ti、Ta、V、Crまた\*

\*はMo、特にTiおよび/またはTaと、Siとを含有する中間層を用いた部材において、スクラッチ強度が大きく、長寿命となることがわかる。

【0073】また、中間層を2層とした比較例9～13の部材は、中間層が1層の比較例2～8の部材よりもスクラッチ強度が大きかったが、それでも本発明のものよりは弱く、しかも、中間層を2層形成するために、本発明より歩留まりが悪く、スループットが長くなり、生産性に劣っていた。

【0074】＜実施例18＞中間層の組成を表4に示されるように変えた他は、実施例5と同様にしてDLC膜を被覆した部材のサンプルを得、実施例1と同様にしてスクラッチ強度の評価を行なった。その結果を表4に示す。

【0075】＜比較例14、15＞中間層の組成を表4に示されるように変えた他は、実施例5と同様にしてDLC膜を被覆した部材のサンプルを得、実施例1と同様にしてスクラッチ強度の評価を行なった。その結果を表4に示す。

【0076】

【表4】

	母材	中間層	スクラッチ強度 (mN)
比較例14	SKS2	TaSi <sub>0.2</sub>	75
実施例5	SKS2	TaSi <sub>2</sub>	210
実施例18	SKS2	TaSi <sub>0.5</sub>	189
比較例15	SKS2	TaSi <sub>1.1</sub>	30

【0077】本発明の組成よりもSiの少ない比較例14の部材、Siの多い比較例15の部材ともに、スクラッチ強度が弱かった。

【0078】＜実施例19、20＞中間層の組成を表5に示されるように変えた他は、実施例9と同様にしてDLC膜を被覆した部材のサンプルを得、実施例1と同様にしてスクラッチ強度の評価を行なった。その結果を表5に示す。

※

	母材	中間層	スクラッチ強度 (mN)
実施例19	SKS2	TiSi <sub>4</sub> C <sub>0.2</sub>	210
実施例20	SKS2	TiSi <sub>4</sub> C <sub>2.5</sub>	177
比較例16	SKS2	TiSiC <sub>7</sub>	132
比較例17	SKS2	TiSi <sub>4</sub> C <sub>7</sub>	27

※【0079】＜比較例16、17＞中間層の組成を表5に示されるように変えた他は、実施例9と同様にしてDLC膜を被覆した部材のサンプルを得、実施例1と同様にしてスクラッチ強度の評価を行なった。その結果を表5に示す。

【0080】

【表5】

【0081】本発明の組成よりもCの多い比較例16、★50★17の部材は、スクラッチ強度が弱かった。

【0082】＜実施例21＞母材を工具鋼SKD11 (JIS)に変えた他は、実施例1～17と同様にしてDLC膜を被覆した部材のサンプルを得、実施例1と同様にしてスクラッチ強度の評価を行なった。この結果、用いた中間層構成に応じて、同様の結果が得られた。

【0083】＜実施例22＞母材を超硬合金M63S (住友電気工業(株)製の商品名)に変えた他は、実施例1～17と同様にしてDLC膜を被覆した部材のサンプルを得、実施例1と同様にしてスクラッチ強度の評価を行なった。この結果、用いた中間層構成に応じて、同様の結果が得られた。

【0084】＜実施例23＞Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>を流量5SCCM、NO<sub>2</sub>を流量5SCCM、CH<sub>4</sub>を流量4SCCMにて導入し、膜厚1μmとなるようにDLC膜を成膜した他は、実施例1と同様にしてDLC膜を被覆した部材のサンプルを得、実施例1と同様にしてスクラッチ強度の評価を行なった。この結果、実施例1と同様の結果が得られた。なお、DLC膜の組成は、CH<sub>0.13</sub>Si<sub>0.15</sub>O<sub>0.26</sub>N<sub>0.13</sub>だった。

【0085】＜実施例24＞CH<sub>4</sub>を流量1.0SCCMにて導入し、膜厚1μmとなるようにDLC膜を成膜した他は、実施例1と同様にしてDLC膜を被覆した部材のサンプルを得、実施例1と同様にしてスクラッチ強度の評価を行なった。この結果、実施例1と同様の結果が得られた。なお、DLC膜の組成は、CH<sub>0.25</sub>だった。

【0086】＜実施例25＞2元スパッタにおいて各ターゲットに投入するパワーを経時変化させて中間層を成膜し、母材側にTiが多く、DLC膜側にSiが多い傾

斜構造を有するものとした他は、実施例1と同様にしてDLC膜を被覆した部材のサンプルを得、実施例1と同様にしてスクラッチ強度の評価を行なった。このとき、母材に接する界面から10nmまでの組成の平均値はTiSi<sub>0.1</sub>、DLC膜に接する界面から10nmまでの組成の平均値はTiSi<sub>1.2</sub>だった。

【0087】中間層が傾斜構造を有するこの部材のスクラッチ強度は240mNであり、中間層の組成が均一な実施例1の部材(スクラッチ強度210mN)よりも密着性が高かった。

【0088】＜実施例26＞2元スパッタにおいて各ターゲットに投入するパワーを経時変化させて中間層を成膜し、母材側にTiが多く、DLC膜側にSi、Cが多い傾斜構造を有するものとした他は、実施例9と同様にしてDLC膜を被覆した部材のサンプルを得、実施例1と同様にしてスクラッチ強度の評価を行なった。このとき、母材に接する界面から10nmまでの組成の平均値はTiSi<sub>0.1</sub>C<sub>0.1</sub>、DLC膜に接する界面から10nmまでの組成の平均値はTiSi<sub>1.8</sub>C<sub>8</sub>だった。

【0089】中間層が傾斜構造を有するこの部材のスクラッチ強度は240mNであり、中間層の組成が均一な実施例9の部材(スクラッチ強度210mN)よりも密着性が高かった。

【0090】

【発明の効果】本発明によれば、母材とDLC膜との密着性を向上させ、DLC膜を被覆した部材の寿命を長くすることができる。また、中間層を1層のみ形成すればよいので、生産性も向上することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4E092 AA01 AA05 GA10

4K029 AA02 AA04 BA34 BA35 BA41

BA52 BB01 BB02 BB10 BC02

BD05 CA03 CA05 CA06 DC05

EA05 GA03

4K030 AA06 AA09 AA10 AA24 BA06

BA12 BA13 BA17 BA19 BA20

BA24 BA28 BA29 BA35 BA48

BB05 BB11 BB13 CA02 CA03

FA01 HA01 HA04 JA06 LA01

LA21

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the member which covered the diamond-like carbon film used for various members which need abrasion resistance and shock resistance, such as various metal mold and a tool.

[0002]

[Description of the Prior Art] The diamond-like carbon film (DLC film) manufactured by the gaseous-phase method has a high degree of hardness, and since coefficient of friction is low, it is excellent in abrasion resistance and endurance. Moreover, the goods of an arbitration configuration can be covered. Therefore, it may be used for metal mold, a tool, etc. which need abrasion resistance, and effectiveness may be acquired by the improvement in a life.

[0003] However, although surface wear will be prevented if the DLC film is covered, the DLC film has the problem of the adhesion force over steel, such as a metal, for example, tool steel, and stainless steel, cemented carbide, or an aluminium alloy being weak, and being easy to exfoliate in an operation of external force from a base material. Therefore, the base material quality of the material and the application which can be used were restricted considerably. The above-mentioned iron system ingredient etc. is used for metal mold, a tool, etc., an application is large and it is important to raise the adhesion to the base material of the DLC film formed in the front face of these base materials because of endurance and the improvement in a life.

[0004] Then, some attempts which improve adhesion are made by making various interlayers intervene between a base material and the DLC film.

[0005] for example, to JP,61-104078,A the [ periodic-table ] -- the carbide of a 4A-6A group (four to 6 group) metal, carbon nitride, a carbonation object, a charcoal nitric oxide, charcoal boride or the carbide of Si, and carbon nitride (all are nonstoichiometric compounds) -- Or the interlayer of the monolayer formed by these mutual solid solutions, or a multiplex layer, And considering as the layer of a configuration of having considered the interlayer as the two-layer configuration, having used the DLC film side as the layer of the same configuration as the above, and having used the base material side as the monolayer or multiplex layer formed by the carbide, the nitride, the oxide, the borides, or these mutual solid solutions of periodic-table 4A - 6A group metal is indicated. Moreover, the interlayer who becomes a JP,62-116767,A (JP,6-60404,B) official report from the lower layer which makes a subject the chromium or titanium by the side of a base material, and the upper layer which makes a subject the silicon or germanium by the side of the DLC film is indicated. JP,5-311444,A -- the [ by the side of a base material / periodic-table ] -- the interlayer who did the laminating of the layer of the hard compound film which consists of the carbide, the nitride, or \*\*\*\*\* of a 4A-6A group metal, and the layer of the silicone film by the side of the DLC film or the germanium film is indicated. Moreover, the interlayer who consists of amorphous mixture of silicon and carbon is indicated by JP,5-124875,A. Furthermore, the interlayer who consists of carbide of Ti, Cr, Hf, B, or Si is indicated by JP,2-120245,A, and it is in it.

[0006] However, it cannot yet say that the adhesion force of a base material and the DLC film is enough about them, for example, when the shocking force joins the metal mold which the foreign matter mixed in metal mold at the time of molding, and covered the DLC film and an interlayer, there is a problem that the improvement in a life cannot be achieved so that the DLC film and an interlayer may exfoliate from a metal mold base material and may consider.

[0007] Moreover, although the adhesion force of a comparatively high base material and the DLC film is acquired in a JP,62-116767,A (JP,6-60404,B) official report and JP,5-311444,A, in order to carry out two-layer formation of the interlayer, the yield is bad, a throughput becomes long and the problem of being inferior to productivity also has it.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is in the member which covered diamond-like carbon films, such as metal mold and a tool, to raise the adhesion of a base material and a diamond-like carbon film, raise the life, and also raise productivity further.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is attained by following this invention.

[0010] (1) It is the member which covered the diamond-like carbon film on the base material. between a base material and diamond-like carbon films -- an interlayer -- having -- an interlayer -- the [ periodic-table ] -- the silicide of 5A group (five groups) metal (V, Nb, Ta) -- the [ these silica carbide and periodic-table ] -- the member which covered the diamond-like carbon film containing any one or more sorts of the silicides of 6A group (six groups) metal (Cr, Mo, W), these silica carbide, the silicide of Ti, the silica carbide of Ti, the silicide of Zr, and the silica carbide of Zr.

(2) The member which covered the diamond-like carbon film of the above (1) which is  $0.3 \leq a \leq 10$ ,  $0 \leq b \leq 5$ , and  $0.3 \leq a+b \leq 10$  when said interlayer's presentation is expressed as  $MSi_aC_b$  (however, M is any one or more sorts of V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ti, and Zr).

(3) The member which covered the above (1) said base material side has many any one or more sorts of V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ti, and Zr as for said whose interlayer, and he has inclination structure with much Si and/or C in said diamond-like carbon film side, or the diamond-like carbon film of (2).

(4) The member which covered one diamond-like carbon film of above-mentioned (1) - (3) said whose base materials are stainless steel, SKS and SKD, cemented carbide, Stellite, SNCM, or DC53.

(5) said -- a diamond -- \*\* -- a carbon film -- a base -- a presentation --  $CH_xSi_yO_zN_vF_w$  -- \*\* -- having expressed -- the time -- a mole ratio -- expressing -- x -- y -- z -- v -- w -- respectively --  $0.05 \leq x \leq 7$  --  $0 \leq y \leq 3.0$  --  $0 \leq z \leq 1.0$  --  $0 \leq v \leq 1.0$  --  $0 \leq w \leq 0.2$  -- it is -- the above -- (-- one --) - (-- four --) -- either -- a diamond -- \*\* -- a carbon film -- having covered -- a member .

[0011]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0012] The member which covered the diamond-like carbon film (DLC film) of this invention The interlayer is prepared between a base material and the DLC film. This interlayer the [ periodic-table ] -- the silicides of 5A group (five groups) metal (V, Nb, Ta), and these silica carbide -- the [ periodic-table ] -- any one or more sorts of the silicides of 6A group (six groups) metal (Cr, Mo, W), these silica carbide, the silicide of Ti, the silica carbide of Ti, the silicide of Zr, and the silica carbide of Zr are contained.

[0013] By preparing such an interlayer, when the adhesion of the base material and DLC film which make steel materials etc. the quality of the material improves markedly, for example, this invention is applied to metal mold or a tool, the life becomes remarkably long. This is considered to be obtained by each firm adhesion between the above-mentioned interlayer and the DLC film between a base material and the above-mentioned interlayer. the [ periodic-table ] -- the [ 5A group (five groups) metal (V, Nb, Ta) and periodic-table ] -- especially when only 6A group (six groups) metal (Cr, Mo, W), and Ti or Zr is made into an interlayer, the adhesion of an interlayer and the DLC film is low, especially when only silicon is made into an interlayer, the adhesion of an interlayer and a base material is low, and the effectiveness of this invention is not acquired. Improvement in remarkable adhesion and reinforcement are possible by using both together. moreover, it is indicated by a JP,62-116767,A (JP,6-60404,B)

official report and JP,5-311444,A -- as -- an interlayer -- two-layer -- carrying out -- a base material side -- the [ periodic-table ] -- if the upper layer which makes silicon a subject for the lower layer which makes a 4A-6A group metal a subject at a DLC film side is prepared, comparatively good adhesion will be acquired, but by making one layer contain both, since the interface of an interlayer's upper layer and a lower layer is lost, the firm adhesion beyond it is acquired.

[0014] And in this invention, since what is necessary is not to carry out two-layer formation of the interlayer, and just to carry out 1 stratification like a JP,62-116767,A (JP,6-60404,B) official report and JP,5-311444,A, there are few production processes, and they are excellent in the yield and a throughput, and there is an advantage that productivity is high.

[0015] First, the interlayer of this invention prepared on a base material is explained.

[0016] an interlayer -- the [ periodic-table ] -- the [ silicide / of 5A group (five groups) metal (V, Nb, Ta) /, these silica carbide, and periodic-table ] -- any one or more sorts of the silicides of 6A group (six groups) metal (Cr, Mo, W), these silica carbide, the silicide of Ti, the silica carbide of Ti, the silicide of Zr, and the silica carbide of Zr are contained. the time of expressing an interlayer's presentation as MSiaCb (however, M being any one or more sorts of V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ti, and Zr) --  $0.3 \leq a \leq 10$  - - desirable --  $1 \leq a \leq 6$  and  $0 \leq b \leq 5$  -- desirable --  $0 \leq b \leq 3$  and  $0.3 \leq a+b \leq 10$  -- it is  $1 \leq a+b \leq 6$  preferably. If a is larger than this and silicon increases in number, the adhesion force with a base material will worsen. If a is smaller than this and silicon decreases, the adhesion force with the DLC film will worsen. If b is larger than this and carbon increases in number, the adhesion force with a base material will worsen. If b is smaller than this and carbon decreases, the adhesion force with the DLC film will worsen. Moreover, even if a+b is larger than this, the adhesion force with a base material worsens, and even if a+b is smaller than this, the adhesion force with the DLC film worsens.

[0017] The metal M to be used is any one or more sorts of V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ti, and Zr, and may use two or more sorts together. It is desirable to use Ti, Ta, V, Cr, and Mo especially, and it is desirable to use Ti and Ta especially.

[0018] Moreover, the base material ingredient may be spread in near a base material interface, and the constituent of the DLC film may be spread in near the interface of the DLC film.

[0019] In addition to this, the interlayer may contain hydrogen below 20 atom % preferably below 25 atom %. If the content of hydrogen exceeds this, the adhesion force with a base material will worsen.

[0020] Moreover, with [ the interlayer of this invention ] such a presentation as the whole average, he may have a concentration gradient in the direction of thickness, a base material side has many any one or more sorts of V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ti, and Zr, and it is desirable to have inclination structure with much Si and/or C in a DLC film side. If a base material side has many any one or more sorts of V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ti, and Zr, the adhesion over an interlayer's base material will improve further, and if a DLC film side has much Si and/or C, the adhesion over an interlayer's DLC film will improve further. Therefore, the above inclination structures, then lives become longer about an interlayer. When the average of a presentation of the narrower one from the interface which touches a base material especially to 10nm or 1/2 of thickness expresses MSiaCb, it is desirable that it is  $0 \leq a+b \leq 5$ .

Moreover, when the average of a presentation of the narrower one from the interface which touches the DLC film to 10nm or 1/2 of thickness expresses MSiaCb, it is desirable that it is  $1 \leq a+b$ . However, M expresses any one or more sorts of V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ti, and Zr.

[0021] Such an interlayer is usually in an amorphous condition.

[0022] an interlayer -- 20A(2nm) -5micrometer it is thickness -- desirable -- further -- 50A(5nm) - 1micrometer It is desirable that it is thickness. Adhesion improves by considering as such thickness. On the other hand, if too thick [ when an interlayer is too thin the effectiveness of the improvement in adhesion becomes less enough, and ], shock resistance will worsen.

[0023] The middle class of this invention can form with CVD methods, such as PVD, such as vacuum evaporation technique, a spatter, and the ion plating method, a heat CVD method, a plasma-CVD method, and an optical CVD method. Moreover, you may form by wet plating, thermal spraying, clad junction, etc. Specifically, it is based on a well-known approach.

[0024] Especially, as for the interlayer of this invention, forming by the spatter is desirable. In this case,

an interlayer is formed by adding high-frequency power, alternating current power, or direct current power, carrying out the sputter of the target using the target according to the target presentation, and carrying out sputter deposition of this on a base material (substrate).

[0025] Although what is necessary is just to usually use the thing of the same presentation as an interlayer, a target is good also as plural sputters which use a metal and Si, such as Ta, as a target, and when introducing C and Si by the reactant sputter, the target which does not contain the component can be used for it.

[0026] The inert gas used for the usual sputtering system can be used for sputtering gas. It is desirable to use Ar, Kr, Xe, or the mixed gas containing at least one or more sorts of these gas especially.

[0027] Moreover, a reactant sputter may be performed, and as reactant gas, in introducing carbon and introducing silicon using CH<sub>4</sub>, C two H<sub>2</sub>, C two H<sub>4</sub>, CO, etc., it uses silane gas etc. Moreover, in introducing hydrogen, it uses H<sub>2</sub> grade. These reactant gas may be used independently, or may mix and use two or more sorts.

[0028] The working pressure at the time of a sputter has the desirable range of 0.002 - 0.5 Torr. Moreover, the interlayer who has a concentration gradient can be easily obtained by being said within the limits and changing the pressure of sputtering gas during membrane formation.

[0029] DC sputter may be used, using the RF sputter using RF power source as a sputter. As power of a sputtering system, 50kHz - 1MHz and about two 0.5 - 30 W/cm are [ in DC sputter ] desirable in the frequency of 1-50MHz, and low frequency at about two 0.5 - 30 W/cm and a RF sputter.

[0030] A membrane formation rate has the desirable range of 1 - 300 nm/min.

[0031] Moreover, as for substrate temperature, it is desirable that it is 10-150 degrees C.

[0032] Moreover, the interlayer of this invention may form with vacuum deposition. As vacuum deposition, it may be a resistance heating method or you may be an electron-beam-heating method. Even if it is the 2 yuan vacuum evaporation which uses a metal and Si, such as Ta, for the source of vacuum evaporation, you may be the 1 yuan vacuum evaporation using the thing of the same presentation as an interlayer. What also has 1 yuan vacuum evaporation almost the same as that of the presentation of the source of vacuum evaporation is stabilized with time, and it is obtained.

[0033] Although especially the conditions of vacuum deposition are not limited, especially a degree of vacuum has 10 to 6 or less desirable Torr 10 to 5 or less Torr. A membrane formation rate usually has desirable 1 - 300 nm/min extent.

[0034] Moreover, an interlayer can form also with a plasma-CVD method and ionization vacuum deposition, refers to the DLC film later mentioned in that case, and should just form membranes.

[0035] From the point of productivity etc., although an interlayer prepares only one layer, he does not usually matter as a multilayer configuration depending on the case. What is necessary is just to make it become the thickness of the above-mentioned range in total, when considering as a multilayer configuration.

[0036] Next, the diamond-like carbon film prepared on the above interlayers is described.

[0037] The diamond-like carbon (DLC: Diamond Like Carbon) film may be called a diamond Mr. carbon film, i-carbon film, etc. The diamond-like carbon film is indicated by JP,62-145646,A, a 62-145647 official report, New Diamond Forum, volume [ 4th ] No. 4 (October 25, Showa 63 issue), etc., for example.

[0038] In Raman spectroscopic analysis, the diamond which has the peak of the broadcloth Raman (1520-1560cm<sup>-1</sup>) absorption in 1550cm<sup>-1</sup>, and has a sharp peak in 1333cm<sup>-1</sup>, and the graphite which has a sharp peak in 1581cm<sup>-1</sup> are matter which has clearly different structure as the DLC film is indicated by the above-mentioned reference (New Diamond Forum).

[0039] The DLC film is a thin film in the amorphous condition of using carbon and hydrogen as a principal component, and when sp<sup>3</sup> association of carbon exists at random, it is formed. Atomic ratio C:H of the DLC film is usually 95 to 60:5 to about 40.

[0040] In this invention, 1-10000nm of thickness of the DLC film is usually 10-3000nm preferably.

[0041] In addition to carbon and hydrogen, the DLC film may contain one sort of Si, N, O, and F, or two sorts or more. In this case, when a basic presentation is expressed as CH<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>O<sub>z</sub>N<sub>v</sub>F<sub>w</sub>, as for the DLC



film, it is desirable that x showing a mole ratio, and y, z, v and w are  $0.05 \leq x \leq 0.7$ ,  $0 \leq y \leq 3.0$ ,  $0 \leq z \leq 1.0$ ,  $0 \leq v \leq 1.0$ , and  $0 \leq w \leq 0.2$ , respectively.

[0042] the absorption peak in the Raman spectroscopic analysis of the DLC film -- above --  $1550\text{cm}^{-1}$  -- broadcloth ( $1520\text{--}1560\text{cm}^{-1}$ ) -- although it has absorption, it may change about [  $\times 100\text{cm}^{-1}$  ] one by containing the above-mentioned elements other than carbon and hydrogen after this

[0043] The DLC film can be formed by the plasma-CVD method, ionization vacuum deposition, a spatter, etc.

[0044] When forming the DLC film by the plasma-CVD method, membranes can be formed by the approach indicated by JP,4-41672,A etc. Although the plasma in a plasma-CVD method may be any of a direct current and an alternating current, it is desirable to use an alternating current. As an alternating current, it is usable from several Hertz to microwave. Moreover, the ECR plasma indicated by the diamond thin film technology (united engineering center issue) etc. is also usable. Moreover, bias voltage may be impressed.

[0045] When forming the DLC film by the plasma-CVD method, it is desirable to use the following compound for material gas.

[0046] As a compound containing C and H, hydrocarbons, such as methane, ethane, a propane, butane, a pentane, a hexane, ethylene, and a propylene, are mentioned.

[0047] As a compound containing C, H, and Si, there are methylsilane, dimethylsilane, trimethylsilane, a tetramethylsilane, diethylsilane, a tetraethyl silane, a tetrabutyl silane, dimethyl diethylsilane, tetraphenylsilane, a methyl triphenyl silane, a dimethyl diphenyl silane, trimethyl phenylsilane, trimethylsilyl-trimethylsilane, trimethylsilylmethyl-trimethylsilane, etc. These may use together and may use a silane system compound and a hydrocarbon.

[0048] As a compound containing C+H+O, there are  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{HCHO}$ , and  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  grade.

[0049] As a compound containing C+H+N, there are cyanidation ammonium, a hydrogen cyanide, monomethylamine, dimethylamine, allylamine, an aniline, diethylamine, an acetonitrile, an azo isobutane, a diaryl amine, ethyl azide, MMH and DMH, a triaryl amine, a trimethylamine, triethylamine, a triphenylamine, etc.

[0050] In addition, the source of O or the source of ON, the source of N, the source of H, etc. may be combined with the compound containing Si+C+H, Si+C+H+O, or Si+C+H+N etc.

[0051] As a source of O, as  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  grade, and a source of C+O, as CO and  $\text{CO}_2$  grade and a source of Si+H As  $\text{SiH}_4$  grade and a source of H, as  $\text{H}_2$  grade and a source of H+O  $\text{H}_2\text{O}$  etc. as a source of N As a source of  $\text{N}_2$  N+H, the compound of N and O which can be displayed by  $\text{NO}_x$ , such as NO,  $\text{NO}_2$ , and  $\text{N}_2\text{O}$ , may use  $\text{OF}_2$ ,  $\text{O}_2\text{F}_2$ , and  $\text{O}_3\text{F}_2$  grade as  $\text{NH}_4\text{F}$  grade and a source of O+F as  $(\text{CN})_2$  grade and a source of N+H+F as a source of N+C as  $\text{NH}_3$  grade and a source of N+O.

[0052] What is necessary is just to determine the flow rate of the above-mentioned material gas suitably according to the class of material gas. Working pressure is 0.01 - 0.5Torr, and, as for injection power, about 10W-5kW is usually desirable.

[0053] The DLC film may be formed with ionization vacuum deposition. Ionization vacuum deposition is indicated by JP,58-174507,A, JP,59-174508,A, etc. However, as long as acceleration of the ionization gas for raw materials instead of the approach indicated by these and the thing restricted to equipment is possible, the ion vacuum evaporation technique of other methods may be used. As a desirable example of the equipment in this case, the thing of the ion rectilinear-propagation mold indicated by JP,59-174507,U or an ion deviation mold can be used, for example.

[0054] Let the inside of a vacuum housing be a high vacuum to  $10^{-6}$ Torr extent in ionization vacuum deposition. The filament which is heated by AC power supply in this vacuum housing, and generates a thermoelectron is prepared, this filament is surrounded, a counter-electrode is arranged, and an electrical potential difference  $V_d$  is given between filaments. moreover, the electromagnetism which encloses a filament and a counter-electrode and generates the field of business in slight ionization gas closing depth -- the coil is arranged. Material gas collides with the thermoelectron from a filament, and produces the pyrolysis ion and electron of plus, and this plus ion is accelerated with the negative potential  $V_a$



impressed to the grid. A presentation and membrane quality are changeable by adjusting the field of this Vd, Va, and coil. Moreover, bias voltage may be impressed.

[0055] What is necessary is just to use the same thing as a plasma-CVD method for material gas, when forming the DLC film with ionization vacuum deposition. What is necessary is just to determine the flow rate of the above-mentioned material gas suitably according to the class. 0.01 - 0.5Torr extent of working pressure is usually desirable.

[0056] The DLC film can also be formed by the spatter. in this case, the sputtering gas for spatters, such as Ar and Kr, -- in addition, while introducing the gas of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and CH<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub> grade as reactant gas C, Si, SiO<sub>2</sub>, and Si<sub>3</sub> -- using N<sub>4</sub>, SiC, etc. as a target \*\*\*\* -- C, Si, SiO<sub>2</sub>, and Si<sub>3</sub> -- the hybrid presentation of N<sub>4</sub> and SiC may be used as a target, or two or more targets which contain C, Si, N, and O depending on the case may be used. Moreover, it is also possible to use a polymer as a target. The DLC film is formed by impressing high-frequency power, alternating current power, or direct current power using such a target, carrying out the spatter of the target, and carrying out sputter deposition of this on a substrate. RF spatter power is usually about 50W-2kW. 10<sup>-5</sup> - 10<sup>-3</sup>Torr of working pressure are usually desirable.

[0057] In this invention, since the DLC film is used for the member as which the member which force, such as metal mold and tools, joins, for example, i.e., shock resistance, and abrasion resistance are required as a base material with which the DLC film is covered through an interlayer; if it can become the component of such a member, there will be especially no limit. As such a component, there is an ingredient of various metal systems and cermets including steel or a nonferrous metal etc. are mentioned. As steel, there are stainless steel ropes (JIS:SUS 303, 304, 316, 420J, and 440C and ELMAX, STAVAX, etc.), a tool rope (JIS:SK2, SKH and SKS 2, 3, 4, and 11, SKD 11 and 61, and DC53 grade), alloy ropes (JIS:SCM, SNCM, SNC, SCr, etc.), a dice rope, etc. Moreover, as a nonferrous metal, there are an aluminium alloy, copper alloys (phosphor bronze, nickel silver, etc.), a titanium alloy, a Magnesium alloy, cemented carbide (M a JIS:S kind, G sorts, D kind, and 45, 46, 63S grade), Stellite, etc. Also in these, it is desirable to use various kinds of stainless steel, SKS and SKD, cemented carbide, Stellite, SNCM(s), and DC53.

[0058] According to the purpose, an application, etc., it is used by making such a base material into various configurations.

[0059]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is shown and this invention is further explained to a detail.

[0060] The tool rope SKS2 (JIS) was used for the <example 1> base material.

[0061] First, the interlayer was formed in thickness of 300nm by membrane formation rate 10 nm/min by the RF (RF) spatter by using TiSi<sub>2</sub> as a target on the base material. The sputtering gas at this time is Ar10sccm, and working pressure was set to 0.07Torr(s). Moreover, injection power was set to 500W on the frequency of 13.56MHz. The presentation of the interlayer who formed membranes was the same as the target. Moreover, it turned out that an interlayer is in an amorphous condition from X-ray measurement.

[0062] And the DLC film was formed by the plasma-CVD method on this interlayer. That is, as material gas of the compound containing Si, C, H, and O, Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> was introduced by flow rate 5SCCM, and CH<sub>4</sub> was introduced in flow rate 6SCCM. As an alternating current for plasma generating, RF500W were added by operating pressure 0.05Torr, membranes were formed so that it might become 1 micrometer of thickness in self-bias-400V, and the DLC film was \*\*\*\*(ed). The presentation of the DLC film was CH<sub>0.17</sub>Si<sub>0.10</sub>O<sub>0.17</sub>.

[0063] Thus, scratch reinforcement was evaluated about the sample of the member which covered the obtained DLC film. It sets to a scratch testing machine (CSRmade from RHESCA- 02), and scratch reinforcement is 15 micrometers. It examined using the diamond indenter and asked for reinforcement when layer exfoliation arises. The result is shown in Table 1.

[0064]

[Table 1]

	母材	中間層	スクラッチ強度 (mN)
実施例1	SKS2	TiSi <sub>2</sub>	210
実施例2	SKS2	ZrSi <sub>1.8</sub>	150
実施例3	SKS2	VSi <sub>1.8</sub>	180
実施例4	SKS2	NbSi <sub>2</sub>	165
実施例5	SKS2	TaSi <sub>2</sub>	210
実施例6	SKS2	CrSi <sub>1.2</sub>	180
実施例7	SKS2	MoSi <sub>1.5</sub>	180
実施例8	SKS2	WSi <sub>1.2</sub>	150
実施例9	SKS2	TiSi <sub>1.8</sub> C <sub>0.2</sub>	210
実施例10	SKS2	ZrSi <sub>1.8</sub> C <sub>0.1</sub>	150
実施例11	SKS2	VSi <sub>1.8</sub> C <sub>0.2</sub>	180
実施例12	SKS2	NbSi <sub>1.8</sub> C <sub>1.0</sub>	165
実施例13	SKS2	TaSi <sub>1.8</sub> C <sub>1.0</sub>	210
実施例14	SKS2	CrSi <sub>1.8</sub> C <sub>1.0</sub>	180
実施例15	SKS2	MoSi <sub>1.8</sub> C <sub>1.8</sub>	180
実施例16	SKS2	WSi <sub>1.8</sub> C <sub>1.8</sub>	144
実施例17	SKS2	Ti <sub>0.5</sub> Ta <sub>0.5</sub> Si <sub>0.9</sub> C <sub>0.9</sub>	195

[0065] The sample of the member which changed the <examples 2-17> target, an interlayer's presentation was changed as shown in Table 1, and also covered the DLC film like the example 1 was obtained, and scratch reinforcement was evaluated like the example 1. The result is shown in Table 1.

[0066] In addition, it turned out that each interlayer is in an amorphous condition from X-ray measurement.

[0067] The sample of the member which the <example 1 of comparison> interlayer was not prepared, and also covered the DLC film like the example 1 was obtained, and scratch reinforcement was evaluated like the example 1. The result is shown in Table 2.

[0068] The sample of the member which changed the <examples 2-8 of comparison> target, an interlayer's presentation was changed as shown in Table 2, and also covered the DLC film like the example 1 was obtained, and scratch reinforcement was evaluated like the example 1. The result is shown in Table 2.

[0069]

[Table 2]

	母材	中間層	スクラッチ強度 (mN)
比較例1	SKS2	なし	<5
比較例2	SKS2	Si	30
比較例3	SKS2	SiC	75
比較例4	SKS2	Ti	<5
比較例5	SKS2	TiN	45
比較例6	SKS2	TiCN	45
比較例7	SKS2	Ta	<5
比較例8	SKS2	TaC	96

[0070] Consider the <examples 9-13 of comparison> interlayer as a two-layer configuration, and the interlayer 1 of a presentation as shown in Table 3 on a base material is formed in thickness of 150nm by the spatter. The sample of the member which the interlayer 2 of Si was moreover formed in thickness of 150nm by the spatter, and also covered the DLC film like the example 1 was obtained, and scratch reinforcement was evaluated like the example 1. The result is shown in Table 3.

[0071]

[Table 3]

	母材	中間層1	中間層2	スクラッチ強度 (mN)
比較例9	SKS2	Cr	Si	96
比較例10	SKS2	Ti	Si	105
比較例11	SKS2	Ta	Si	111
比較例12	SKS2	TiN	Si	60
比較例13	SKS2	TaC	Si	66

[0072] By using the middle class of this invention, scratch reinforcement is large and the effectiveness of the improvement in adhesion of a base material and the middle class and the improvement in adhesion of the middle class and the DLC film is clearer than Tables 1-3. In the member using the middle class who contains Ti, Ta, V, Cr or Mo especially Ti, and/or Ta and Si especially, scratch reinforcement is large and it turns out that it becomes long lasting.

[0073] Moreover, although the interlayer's scratch reinforcement was larger than the member of the examples 2-8 of a comparison of one layer, in order to carry out two-layer formation of the interlayer, from this invention, it was weaker than the thing of this invention, and the member of the examples 9-13 of a comparison which made the interlayer two-layer had a bad yield, and the throughput became long and it was still inferior to productivity in it.

[0074] The sample of the member which a <example 18> interlayer's presentation was changed as shown in Table 4, and also covered the DLC film like the example 5 was obtained, and scratch reinforcement was evaluated like the example 1. The result is shown in Table 4.

[0075] The sample of the member which the <examples 14 and 15 of comparison> interlayer's presentation was changed as shown in Table 4, and also covered the DLC film like the example 5 was obtained, and scratch reinforcement was evaluated like the example 1. The result is shown in Table 4.

[0076]

[Table 4]

	母材	中間層	スクラッチ強度 (mN)
比較例14	SKS2	TaSi <sub>0.2</sub>	75
実施例5	SKS2	TaSi <sub>2</sub>	210
実施例18	SKS2	TaSi <sub>0.5</sub>	189
比較例15	SKS2	TaSi <sub>11</sub>	30

[0077] The member of few examples 14 of a comparison of Si and the member of the example 15 of a comparison with much Si of scratch reinforcement were weaker than the presentation of this invention.

[0078] The sample of the member which a <examples 19 and 20> interlayer's presentation was changed as shown in Table 5, and also covered the DLC film like the example 9 was obtained, and scratch reinforcement was evaluated like the example 1. The result is shown in Table 5.

[0079] The sample of the member which the <examples 16 and 17 of comparison> interlayer's presentation was changed as shown in Table 5, and also covered the DLC film like the example 9 was obtained, and scratch reinforcement was evaluated like the example 1. The result is shown in Table 5.

[0080]

[Table 5]

	母材	中間層	スクラッチ強度 (mN)
実施例19	SKS2	TiSi <sub>4</sub> C <sub>0.2</sub>	210
実施例20	SKS2	TiSi <sub>4</sub> C <sub>2.5</sub>	177
比較例16	SKS2	TiSiC <sub>7</sub>	132
比較例17	SKS2	TiSi <sub>4</sub> C <sub>7</sub>	27

[0081] The member of the examples 16 and 17 of a comparison with more C than the presentation of this invention had weak scratch reinforcement.

[0082] The sample of the member which the <example 21> base material was changed into the tool rope SKD11 (JIS), and also covered the DLC film like examples 1-17 was obtained, and scratch reinforcement was evaluated like the example 1. Consequently, the same result was obtained according to the used interlayer configuration.

[0083] The sample of the member which the <example 22> base material was changed into cemented carbide M63S (trade name by Sumitomo Electric Industries, Ltd.), and also covered the DLC film like examples 1-17 was obtained, and scratch reinforcement was evaluated like the example 1. Consequently, the same result was obtained according to the used interlayer configuration.

[0084] The sample of the member which the DLC film was formed so that flow rate 5SCCM and NO<sub>2</sub> might be introduced by flow rate 5SCCM, CH<sub>4</sub> might be introduced in flow rate 4SCCM and it might become 1 micrometer of thickness about the <example> 23 Si (OCH<sub>3</sub>), and also covered the DLC film like the example 1 was obtained, and scratch reinforcement was evaluated like the example 1. [ 4 ] Consequently, the same result as an example 1 was obtained. In addition, the presentation of the DLC film was 0.13 0.150.26Ns of CH<sub>0.13</sub>Si.

[0085] <Example 24> CH<sub>4</sub> was introduced in flow rate 10SCCM, the sample of the member which the DLC film was formed so that it might become 1 micrometer of thickness, and also covered the DLC

film like the example 1 was obtained, and scratch reinforcement was evaluated like the example 1. Consequently, the same result as an example 1 was obtained. In addition, the presentation of the DLC film was CH0.25.

[0086] Aging of the power supplied to each target in < example spatter of 25> 2 yuan was carried out, the interlayer was formed, the sample of the member which the base material side should have much Ti, and it should have inclination structure with much Si in the DLC film side, and also covered the DLC film like the example 1 was obtained, and scratch reinforcement was evaluated like the example 1. The average of the presentation from the interface to which the average of the presentation from the interface which touches a base material to 10nm touches TiSi 0.1 and the DLC film at this time to 10nm was TiSi12.

[0087] The scratch reinforcement of this member in which the middle class has inclination structure was 240mN(s), and its adhesion was higher than the member (scratch on-the-strength 210mN) of the example 1 with the middle class's uniform presentation.

[0088] Aging of the power supplied to each target in < example spatter of 26> 2 yuan was carried out, the interlayer was formed, the sample of the member which the base material side should have much Ti, and it should have Si and inclination structure with much C in the DLC film side, and also covered the DLC film like the example 9 was obtained, and scratch reinforcement was evaluated like the example 1. The average of the presentation from the interface to which the average of the presentation from the interface which touches a base material to 10nm touches TiSi0.1C 0.1 and the DLC film at this time to 10nm was TiSi8C8.

[0089] The scratch reinforcement of this member in which the middle class has inclination structure was 240mN(s), and its adhesion was higher than the member (scratch on-the-strength 210mN) of the example 9 with the middle class's uniform presentation.

[0090]

[Effect of the Invention] According to this invention, the adhesion of a base material and the DLC film can be raised and the life of the member which covered the DLC film can be lengthened. Moreover, since what is necessary is just to form one layer of interlayers, productivity can also improve.

---

[Translation done.]